

Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2004

PCT/JP 03/04824

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/511353

16.04.03

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月22日

出願番号

Application Number:

特願2002-119142

[ST.10/C]:

[JP2002-119142]

出願人

Applicant(s):

コニカ株式会社

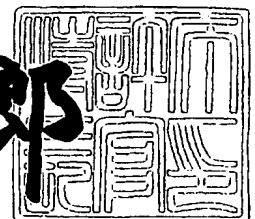
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3018936

6/15

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2413269

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 29/28
H01L 29/786
H01L 21/336

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 平井 桂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 福田 光弘

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機半導体組成物、有機半導体組成物を含む溶媒分散物、有機薄膜トランジスタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微粒子と該微粒子に結合した有機半導体化合物を含有することを特徴とする有機半導体組成物。

【請求項 2】 有機半導体化合物が、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体組成物。

【請求項 3】 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする請求項 2 記載の有機半導体組成物。

【請求項 4】 ポリチオフェン誘導体が、位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）であることを特徴とする請求項 3 記載の有機半導体組成物。

【請求項 5】 ポリ（3-アルキルチオフェン）のアルキル基が、炭素原子数 4～15 のアルキル基であることを特徴とする請求項 4 記載の有機半導体組成物。

【請求項 6】 微粒子が金属微粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の有機半導体組成物。

【請求項 7】 金属微粒子と有機半導体化合物が硫黄原子を介して結合していることを特徴とする請求項 6 記載の有機半導体組成物。

【請求項 8】 対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）と微粒子が結合した有機半導体化合物の別個の分散物を作製し、該別個の分散物を混合して得られたことを特徴とする有機半導体組成物。

【請求項 9】 対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）が、5 位に微粒子への結合構造を付与した 3-アルキルチオフェンと、2 位に微粒子への結合構造を付与した 3-アルキルチオフェンであることを特徴とする請求項 8 記載の有機半導体組成物。

【請求項 10】 請求項 8 又は 9 記載の有機半導体組成物を含有することを特徴とする溶媒分散物。

【請求項 1 1】 溶媒が、位置規則的ポリ（３－アルキルチオフェン）が溶解可能な溶媒であることを特徴とする請求項 1 0 記載の溶媒分散物。

【請求項 1 2】 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の有機半導体組成物を含む有機半導体層及びこれに接する 2 つ以上の電極を有してなることを特徴とする半導体素子。

【請求項 1 3】 請求項 1 0 又は 1 1 記載の溶媒分散物から形成される有機半導体層及びこれに接する 2 つ以上の電極を有してなることを特徴とする半導体素子。

【請求項 1 4】 半導体素子が、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層に隣接する半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極を有する有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の半導体素子。

【請求項 1 5】 半導体素子が、光センサであることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の半導体素子。

【請求項 1 6】 支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の有機半導体組成物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 1 7】 支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが請求項 1 0 又は 1 1 記載の溶媒分散物を設けてなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 1 8】 ゲート電極と、ゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層に隣接する半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極を有する有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが有機半導体化合物と金属微粒子を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体組成物、及びこの有機半導体組成物を含む溶媒分散物、並びに有機薄膜トランジスタ、光センサ等の半導体素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、有機半導体を半導体チャネルとして使用する有機薄膜トランジスタが種々検討されている。有機半導体は無機半導体に比べて加工が容易であり、プラスチック支持体との親和性が高いので薄層デバイスとしての魅力がある。

【 0 0 0 3 】

例えば、特開平 9 - 2 3 2 5 8 9 号、特開平 7 - 2 0 6 5 9 9 号には配向膜の付与により、有機半導体層のキャリア移動度が向上すると記載されている。又、W O O 0 7 9 6 1 7 では、半導体ポリマーを融点以上に加熱した際の液晶性と隣接する配向膜を利用することにより有機半導体の配向処理を行い、有機半導体チャネルの移動度を向上する技術が示されている。しかしながら、いずれも隣接する配向膜の形成工程が必要で、煩雑な構成の半導体素子が必要となる。

【 0 0 0 4 】

特開 2 0 0 0 - 2 6 0 9 9 9 には半導体チャネルとして有機／無機混成材料を使用する改良型 F E T 構造を提供することが記載されている。具体的には、自己組織化による半導体材料を用い移動度の高い半導体が提案されているが、実際に半導体材料を作成するには複雑な手続きを必要とする。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、非常に簡単な方法により、配向膜などの配向処理が不要でかつ移動度の高い、塗膜化が可能となる有機半導体材料、及びこのような有機半導体材料を利用した、T F T などの有機薄膜トランジスタ、光センサなどの半導体素子の出現が求められている。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

第 1 の本発明の有機半導体組成物は、微粒子と該微粒子に結合した有機半導体化合物を含有することを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

有機半導体化合物としては公知のものを適用できるが、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることが好ましい。その中でも特にポリチオフェン誘導体であることが好ましい。又、ポリチオフェン誘導体としては、位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）であることがさらに好ましい。より好ましくは、ポリ（3-アルキルチオフェン）のアルキル基が、炭素原子数 4 ～ 1 5 のアルキル基である。

【 0 0 0 8 】

微粒子としては、金属微粒子であることが好ましく、金属微粒子と有機半導体化合物が硫黄原子を介して結合していることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

第 2 の本発明の有機半導体組成物は、対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）と微粒子が結合した有機半導体化合物の別個の分散物を作製し、該別個の分散物を混合して得られたことを特徴とする。具体的には、対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）が、5 位に微粒子への結合構造を付与した 3-アルキルチオフェンと、2 位に微粒子への結合構造を付与した 3-アルキルチオフェンであることが好ましい。そして、これらは溶媒分散物として、より好ましくは、溶媒が位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）が溶解可能な溶媒である。

【 0 0 1 0 】

第 3 の本発明の半導体素子は、第 1 の本発明の有機半導体組成物を含む有機半導体層及びこれに接する 2 つ以上の電極を有してなることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

第 4 の本発明の半導体素子は、第 2 の本発明の有機半導体組成物を含む有機半導体層及びこれに接する 2 つ以上の電極を有してなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

第 3 及び第 4 の本発明の半導体素子としては、具体的には、有機薄膜トランジスタ、光センサである。

【 0 0 1 3 】

第 5 の本発明の有機薄膜トランジスタは、支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが第 1 の本発明の有機半導体組成物を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

第 6 の本発明の有機薄膜トランジスタは、支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが第 2 の本発明の有機半導体組成物を含むことを特徴とする。ここで、第 2 の本発明の有機半導体組成物は溶媒分散物となったものを設けることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

第 7 の本発明の有機薄膜トランジスタは、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層に隣接する半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極を有する有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが有機半導体化合物と金属微粒子を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下の説明では特に断りのない限り、第 1 ～第 7 の本発明をまとめて、本発明という。

【 0 0 1 7 】

〈有機半導体化合物〉

本発明において有機半導体化合物としては、以下に記載の公知の π 共役系ポリマーないしはオリゴマーが適用できる。例えば、ポリピロール、ポリ（N-置換ピロール）、ポリ（3-置換ピロール）、ポリ（3，4-二置換ピロール）など

のポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ（3-置換チオフェン）、ポリ（3, 4-二置換チオフェン）、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ（p-フェニレンビニレン）などのポリ（p-フェニレンビニレン）類、ポリアニリン、ポリ（N-置換アニリン）、ポリ（3-置換アニリン）、ポリ（2, 3-置換アニリン）などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ（N-置換カルバゾール）などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ（p-フェニレン）などのポリ（p-フェニレン）類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体（トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6, 15-キノンなど）、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

【0018】

又、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有する例えば、チオフェン6量体である α -セクシチオフェン α 、 ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α 、 ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α 、 ω -ビス（3-ブトキシプロピル）- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス（4-トリフルオロメチルベンジル）ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、

N, N' -ビス (1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N' -ビス (1H, 1H-ペルフルオロブチル) 及び N, N' -ジオクチルナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2, 3, 6, 7テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C60、C70、C76、C78、C84等のフラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン (TTF) -テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン (BEDTTF) -過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

【0019】

前記 π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チェニレンビニレン、フェニレンビニレン、p-フェニレン、これらの置換体又はこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数nが2~15であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数nが20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。又、繰返し単位のうち少なくとも1箇所に、例えばC4~C15のアルキル基などの置換基を付加し、立体的な規則構造を形成させた材料が好ましい。アルキル基などの置換基の付加は、有機半導体材料の有機溶媒への溶解性を高め、さらに規則構造の形成により、有機半導体層を形成したときのポリマーの高次構造に規則性を与えることができる。

【0020】

本発明の有機半導体化合物の中で、最も好ましいものは、位置規則的ポリ (3-アルキルチオフェン) である。3-アルキルチオフェンモノマーの位置規則的ホモポリマーでは、与えられたチオフェン部分のアルキル基 (R基) の配向は、

ポリマー鎖上で隣接するチオフェン部分に関して規則的である。すなわち、ポリマーバックボーンにおいて与えられた2つの隣接するチオフェン部分に対して、ただ1個のアルキル基がこれらの2つのチオフェン部分の間の空間に配向するように、チオフェン部分のアルキル基は配置される。ポリマー中のほとんどのチオフェン部分はこの「規則的」配向のアルキル基を有する。しかし、少なくとも95パーセントのチオフェン部分がこのような配向のアルキル基を有するような位置規則的3-アルキルチオフェンポリマーであれば適当であると考えられる。

【0021】

アルキル基(R)としては炭素原子数は4～15以下のアルキル基であり、4未満では有機溶媒への溶解性が低下し、15を超えると規則構造が乱れる傾向がある。又、チオフェン環の繰り返し単位数は2～50、好ましくは4～15である。さらにチオフェン環の繰り返し単位数が異なるものを混合し、例えば4～6程度の化合物と6～15程度の化合物を併用することが好ましい。

【0022】

本発明の有機半導体化合物は、微粒子に結合性を有する任意の置換基を分子の末端の少なくとも一箇所に与えた構成とする。例えば、金、銀、白金などの金属微粒子に結合させる場合、チオール基などを末端に付加しており、それらを元にしたスルフィド結合により金属表面元素に結合させる。又は、ジスルフィド結合を介して結合する分子の二量体あるいは多量体から金属粒子に結合させてもよい。さらに、シリカ、チタニア、アルミナなどの金属酸化物の表面に配位させるため、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸を形成する置換基を与えることができる。

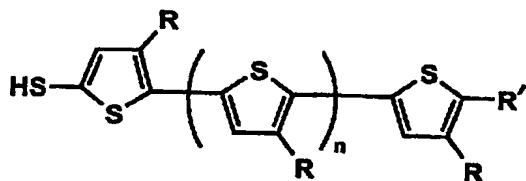
【0023】

第2の本発明の有機半導体化合物は、対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)と微粒子が結合した有機半導体化合物であるが、具体的には下記一般式(1)及び一般式(2)で表されるポリ(3-アルキルチオフェン)のような関係のものをいう。

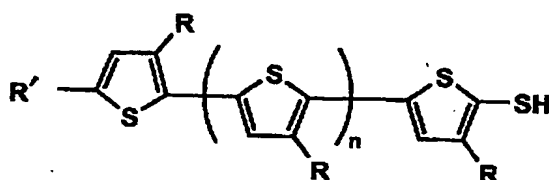
【0024】

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



【0025】

Rは置換又は非置換の炭素原子数4～15のアルキル基を表し、R'は水素原子又は任意の置換基を表す。任意の置換基としては、好ましくは置換又は非置換のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。又、nは2～50の整数を表す。

【0026】

一般式(1)で表されるポリ(3-アルキルチオフェン)を模式的に図1(a)のように表すと、一般式(2)で表されるポリ(3-アルキルチオフェン)は図1(b)のように表すことができる。したがって、第2の本発明の有機半導体組成物は図1(c)のようになると考えられる。

【0027】

図1において、符号1はチオフェン核からなる π 共役平面を、符号2はRのアルキル部分を、符号3はSHに代表される微粒子に結合する部分を、符号4は金に代表される微粒子部分を、それぞれ表す。

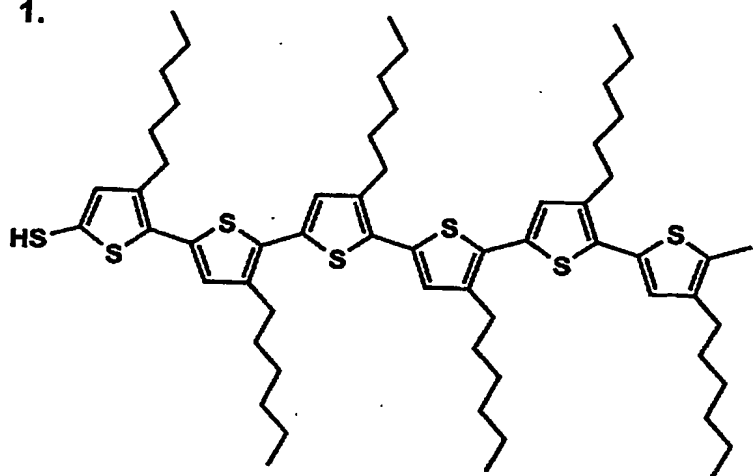
【0028】

以下に、ポリ(3-アルキルチオフェン)の代表的な例示化合物を列挙するがこれらに限定されるものではない。

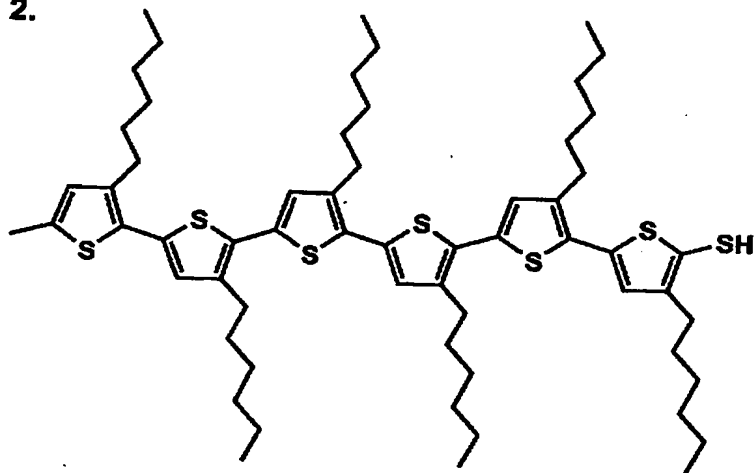
【0029】

【化 2】

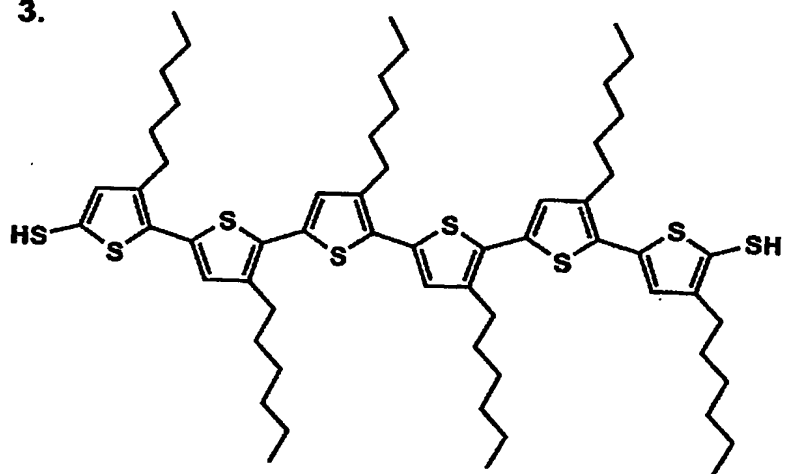
1.



2.



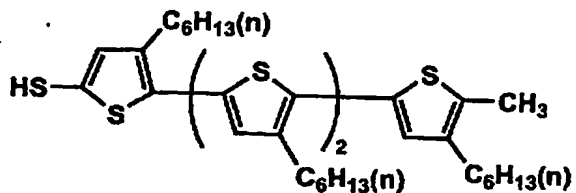
3.



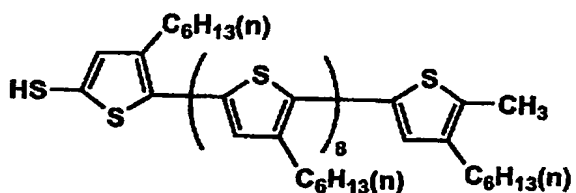
【0030】

【化 3】

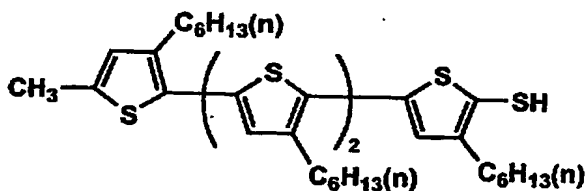
4.



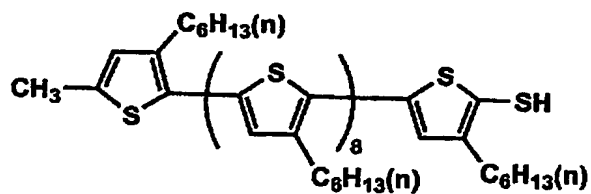
5.



6.



7.

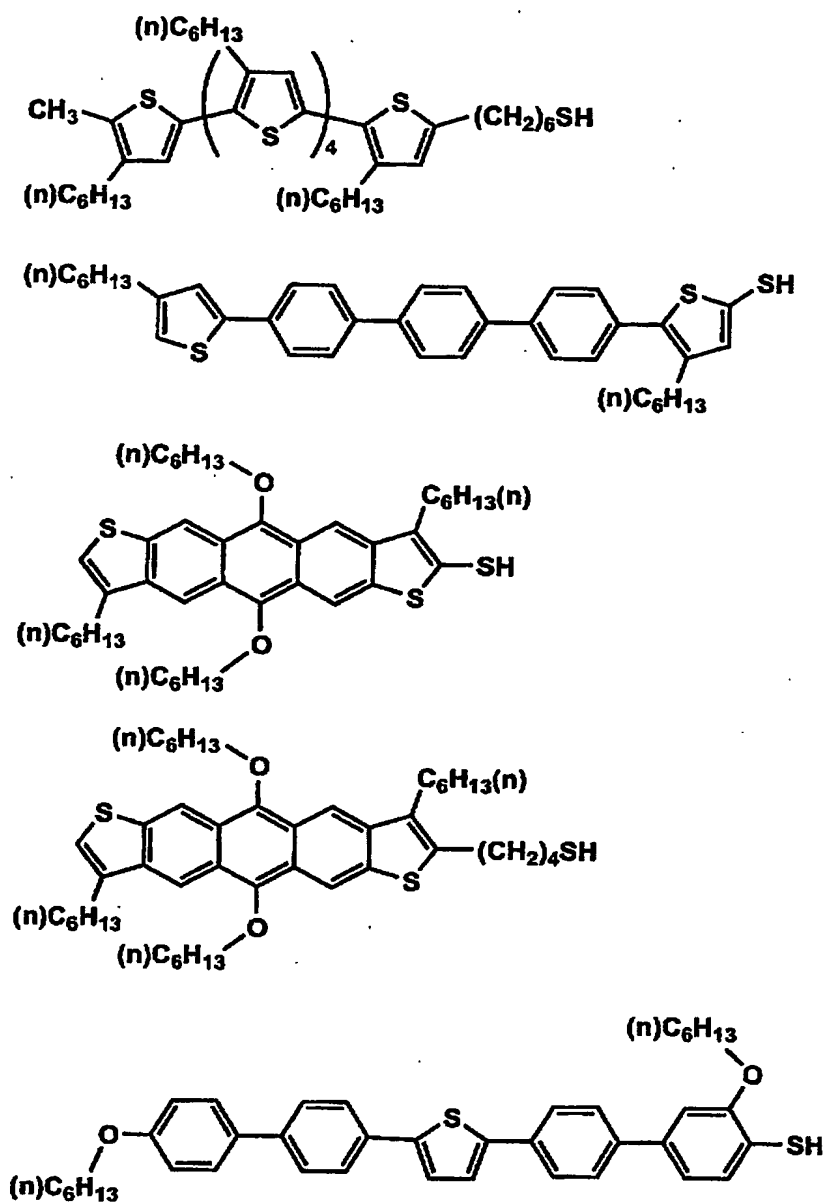


【0031】

又、以下に、ポリ（3-アルキルチオフェン）以外の有機半導体化合物の代表的なものを例示化合物を列挙する。

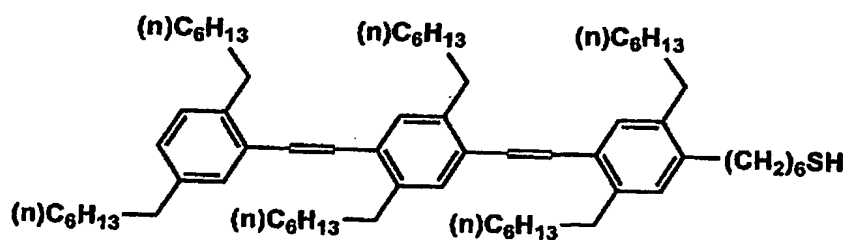
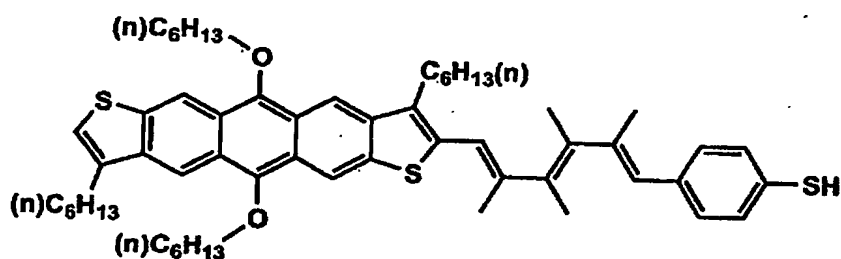
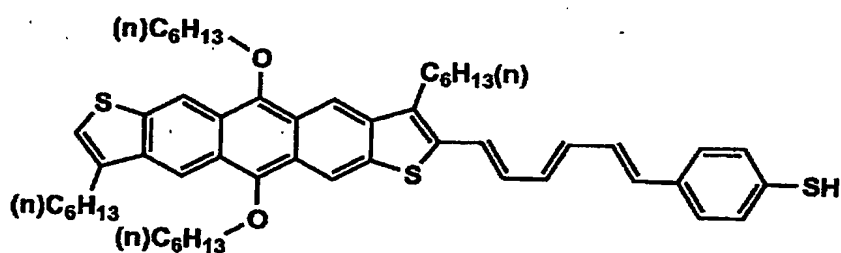
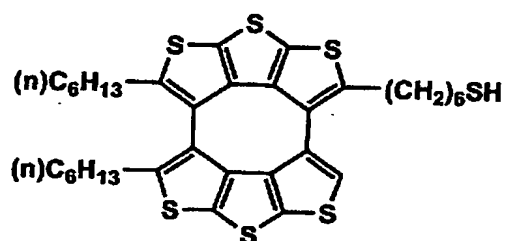
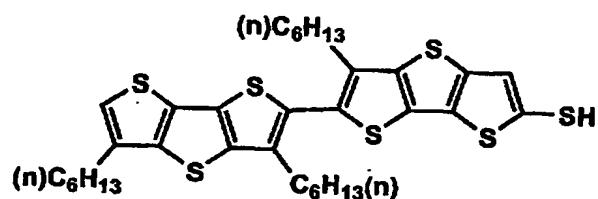
【0032】

【化 4】



【0033】

【化 5】



【0034】

本発明の有機半導体化合物に微粒子と結合し得る基を導入する方法は公知の合成手法を適用できる。例えば、芳香環末端にSH基を出す方法としては、J. Org. Chem. ; EN ; 60 ; 7 ; 1995 ; 2082-2091

、J. Amer. Chem. Soc. ; EN; 116; 26; 1994; 11985-11989.、Synthesis; EN; 9; 1983; 751-755.、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; EN; 1987; 187-194.を参照することができる。

【0035】

又、本発明の有機半導体化合物として、最も好ましいものの一つであるセクシチオフェンの合成法としては、Justus Liebigs Ann. Chem. ; 546; 1941; 180, 194. (ヨードチオフェンから合成)、Mol. Cryst. Liq. Cryst. ; EN; 167; 1989; 227-232. (ジブロモピチオフェンとピチオフェンマグネシウムブロミドから合成)、J. Org. Chem. ; EN; 59; 16; 1994; 4630-4636. (ターチオフェンのホモカップリングによる、タリウム触媒を用いる)、Heterocycles; EN; 26; 7; 1987; 1793-1796. (ブロモターチオフェンのNiCl₂触媒によるホモカップリング)等を参照することができる。

【0036】

末端SでAu接続して、アルキレン基をはさんで π 電子系というパターンにおける「アルキレン末端SH」の作り方には、J. Amer. Chem. Soc. ; 70; 1948; 2439. (イソチオ尿素の還元)、Chem. Ber. ; GE; 93; 1960; 2604-2612. (末端ハロゲン化アルキルにチオ尿素を作用させた反応)、Tetrahedron Lett. ; EN; 35; 12; 1994; 1837-1840. (末端のC=C 2重結合にトリフェニルシランチオールを作用させたラジカル反応により2重結合に付加)を参照することができる。

【0037】

〈微粒子〉

微粒子としては、金属、無機酸化物、無機窒化物、ポリマー等の微粒子が用いられるが、好ましくは金属微粒子である。本発明の金属微粒子の金属としては、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、タンタル、インジウム、コバル

ト、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、等を用いることができる。特に、仕事関数が4.5 eV以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

【0038】

このような金属微粒子の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法があげられるが、好ましくは、特開平11-76800号、特開平11-80647号、特開2000-239853などに示されたコロイド法、特開2001-254185、特開2001-53028、特開2001-35814、特開2001-35255、特開2000-124157、特開2000-123634などに記載されたガス中蒸発法により製造された分散物である。

【0039】

無機酸化物微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粒子があげられる。又、このような無機酸化物はゾルであってもよい。

【0040】

微粒子の大きさは任意であるが、0.1 nm~1 μ m好ましくは、1~100 nmである。半導体材料として良好に機能させるには、表面が平滑であることが好ましい。

【0041】

第7の本発明では、半導体チャネルは有機半導体化合物と金属微粒子を含むが、金属微粒子の含有量は使用する金属によっても異なるが、概ね、有機半導体化合物100質量部に対して30~500質量部である。

【0042】

〈有機半導体層〉

本発明の半導体素子の有機半導体層は、ドーピング処理を施してもよい。ドーピングとは電子授与性分子（アクセクター）又は電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施され

た薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。

【0043】

ドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとして Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBR_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 FSO_3H 、 ClSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 FeCl_3 、 FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 、 LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Nd 、 Pr 、などのランタノイドと Y) などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_5^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどをあげることができる。又ドナーとしては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などのアルカリ金属、 Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb などの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ 、アセチルコリンなどをあげることができる。これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。

【0044】

又、液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。例えば、真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。又スパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にド

ーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物（工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年）に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0045】

〈プロセス〉

本発明の有機半導体組成物は、有機溶媒を用いて分散される。有機溶媒の種類は、炭化水素系、アルコール系、エーテル系、エステル系、ケトン系、グリコールエーテル系など広範囲の有機溶媒から、有機半導体化合物に応じて適宜選択されるが、THF、アセトン、MEK、シクロヘキサノン、キシレン、トルエン、ヘキサン、トリデカン、 α -テルピネオール、メチレンクロライド、クロロホルムなどが好適に用いられる。

【0046】

有機半導体の製膜法としては、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、等があげられる。又、有機半導体組成物を含む有機溶剤からなる溶液を、インクジェット方式により飛翔させて形成することもできる。この方式によれば、後記する図2のようなソース電極Sとドレイン電極D間の狭い溝状に効率よく活性半導体層を、エネルギーロスが少なく形成することができる。

【0047】

〈電極〉

本発明の半導体素子を有機薄膜トランジスタとして利用する場合、電極としてはゲート電極、ソース電極、ドレイン電極が必要である。ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、有機薄膜トランジスタとして公知の素材を適用できる。具体的には、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーブ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、

リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、上にあげた中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0048】

又、本発明の半導体素子を光センサとして用いる場合は少なくとも二つの電極が必要である。光センサ用の電極としては、上記ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極に記したものをを用いることができる。

【0049】

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフィ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフィやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

【0050】

又、TF-Tシート作製の場合は、信号線、走査線、表示電極を設けるが、上記素材、形成方法が適用できる。

【0051】

〈ゲート絶縁層〉

本発明の半導体素子を有機薄膜トランジスタとして利用する場合、ゲート絶縁層を設ける。ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができる。特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどがあげられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物も好適に用いることができる。

【0052】

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスがあげられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

【0053】

大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。上記大気圧下でのプラズマ製膜処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処

理を指し、その方法については特開平 1 1 - 1 3 3 2 0 5 号、特開 2 0 0 0 - 1 8 5 3 6 2、特開平 1 1 - 6 1 4 0 6 号、特開 2 0 0 0 - 1 4 7 2 0 9、同 2 0 0 0 - 1 2 1 8 0 4 等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を生産性高く形成することができる。

【 0 0 5 4 】

又、有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン、ポリマー体、エラストマー体を含むホスファゼン化合物、等を用いることもできる。

【 0 0 5 5 】

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。又、これら絶縁膜の膜厚としては、一般に 5 0 n m ~ 3 μ m、好ましくは 1 0 0 n m ~ 1 μ m である。

【 0 0 5 6 】

〈支持体〉

支持体は、ガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えば、プラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等かのフィルムがあげられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【 0 0 5 7 】

なお、有機半導体層や、ゲート絶縁層などがポリマー皮膜となり、それ自身が支持体の機能も兼ねる、いわゆる自己支持性皮膜となる場合には、支持体は必須

のものではない。

【0058】

〈保護膜等〉

本発明の半導体素子を大気中の酸素、水分などによって寿命が低下するのを抑止するため、有機半導体層は、保護膜により保護されていることが好ましい。保護膜としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などのガズバリア性フィルムや、ゲート絶縁層の項に記載した無機物を用いることができる。又、これらの保護膜は反射防止層等の機能膜としてもよい。

【0059】

〈半導体素子層構成〉

半導体素子が有機薄膜トランジスタである層構成を図2、図3、及び図4に示す。有機薄膜トランジスタは、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層に隣接する半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極を有する。これらの図において、S、D、G、C、Inはそれぞれ、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、有機半導体組成物を含む半導体チャネル、ゲート絶縁層を表す。各電極の作り方については前記したいずれの方法であってもよい。図2及び図3における有機半導体組成物を含む半導体チャネルは、前記したインクジェット方式が好ましく、図4における有機半導体組成物を含む半導体チャネルは塗布方式が好ましい。

【0060】

半導体素子が、光センサである層構成を図6及び図7に示す。6a、6b、7a、7bは電極であり、6c、7cは有機半導体組成物からなる光電変換層、6d、7dは支持体である。図7は透明支持体上に電極7bとしてITO（酸化インジウム錫）を設け透明電極としている。

【0061】

【実施例】

実施例1

試料作製1：

塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添

加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。末端にチオールを付加したセクシヘキシルチオフェン（例示化合物1）のクロロホルム溶液を添加し、攪拌した後、クロロホルム相の分散物をよく精製し、本発明のクロロホルム分散物（分散物1）を得た。TEM観察により直径約20nmの金微粒子が良好に分散されていることを確認した。

試料作製2：

有機半導体化合物を両末端にチオールを付加したヘキシルチオフェン（例示化合物3）に変更した以外は試料作製1と同様に組成物を作製したところ、粘調なクロロホルム分散物（分散物2）を得た。

試料作製3：

試料作製1で作製したクロロホルム分散液（すなわち、有機半導体化合物としては例示化合物1のもの）と、試料作製1における例示化合物1を例示化合物2に代えて作製したクロロホルム分散液をそれぞれ質量で1：1の比率で混合して分散液を作製し、クロロホルム相の分散物をよく精製し、本発明の混合したクロロホルム分散物（分散物3）を得た。

試料作製4：

塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。有機半導体化合物としては例示化合物4と例示化合物5の混合物（質量で1：1）のメチレンクロライド溶液を添加し、攪拌した後、メチレンクロライド相の分散物をよく精製し、本発明のメチレンクロライド分散物を得た（分散物①）。同様にして、有機半導体化合物としては例示化合物6と例示化合物7の混合物（質量で1：1）のメチレンクロライド分散物を得た（分散物②）。分散物①と分散物②を混合して、混合分散物（分散物4）を得た。

試料作製5：

試料作製4の塩化金酸の代わりに塩化白金酸を用いて試料作製4と同様にして混合分散物（分散物5）を得た。

【0062】

以上の分散物をガラス基板に塗布、乾燥したところ、ヘキサゴナルパッキング

状の粒子分散層が形成された。これらの膜は、TOF法により光電流が観測され、有機半導体として良好に機能する材料であることが確認された。又、暗電流はほとんど観測されず、導電率はいずれも $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以下であった。

【0063】

実施例 2

150 μm 厚のポリイミドフィルム上に、200 Å の Au 薄膜を蒸着しフォトリソグラフィ法によりそれぞれソース電極とドレイン電極を形成した。有機半導体組成物（分散物 1）を含む半導体チャネルの長さは 20 μm とした。このとき、有機半導体組成物を含む半導体チャネルの厚さは約 50 nm であった。アンモニアガス雰囲気下に室温で 5 時間暴露した後、ソース電極、ドレイン電極、および有機半導体被膜の上に、上述の大気圧プラズマ法により、厚さ 300 nm の酸化ケイ素膜のゲート絶縁層を形成した。有機半導体被膜に対し密着性が良好で、緻密な膜が得られた。次に、市販の銀ペーストを用いて幅 30 μm のゲート電極を形成し、図 2 に示す層構成の有機薄膜トランジスタ（有機薄膜トランジスタ試料 1）を得た。

【0064】

分散物 1 をそれぞれ分散物 2～5 に代えて、有機薄膜トランジスタ試料 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタ試料 2～5 を作製した。

【0065】

有機薄膜トランジスタ試料 1～5 のそれぞれのトランジスタ特性を大気圧中で測定した。評価のための測定回路を図 5 に示す。いずれの有機薄膜トランジスタ試料も良好なトランジスタ特性が得られた。

【0066】

実施例 3

塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。ポリ（3-ヘキシルチオフェン）のクロロホルム溶液を添加し、攪拌した後、クロロホルム相の分散物をよく精製し、クロロホルム分散物（分散物 6）を得た。

【0067】

この分散物 6 をガラス基板に塗布、乾燥したところ、ヘキサゴナルパッキング状の粒子分散層が形成された。

【0068】

実施例 2 における分散物 1 を分散物 6 に代えて、有機薄膜トランジスタ試料 1 と同様にして、有機薄膜トランジスタ試料 6 を作製した。

【0069】

有機薄膜トランジスタ試料 6 のトランジスタ特性を大気圧中で測定した。評価のための測定回路を図 5 に示す。有機薄膜トランジスタ試料 6 は良好なトランジスタ特性が得られた。

【0070】

【発明の効果】

非常に簡単な方法により、配向膜などの配向処理が不要でかつ移動度の高い、塗膜化が可能となる有機半導体材料、及びこのような有機半導体材料を利用した、有機薄膜トランジスタ、光センサなどの半導体素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のポリ（3-アルキルチオフェン）の構造を模式的に示した図である。

【図 2】

本発明の有機薄膜トランジスタの一実施形態である。

【図 3】

本発明の有機薄膜トランジスタの別の実施形態である。

【図 4】

本発明の有機薄膜トランジスタのさらに別の実施形態である。

【図 5】

評価のための測定回路を表す図である。

【図 6】

本発明の光センサの一実施形態である。

【図 7】

本発明の光センサの別の実施形態である。

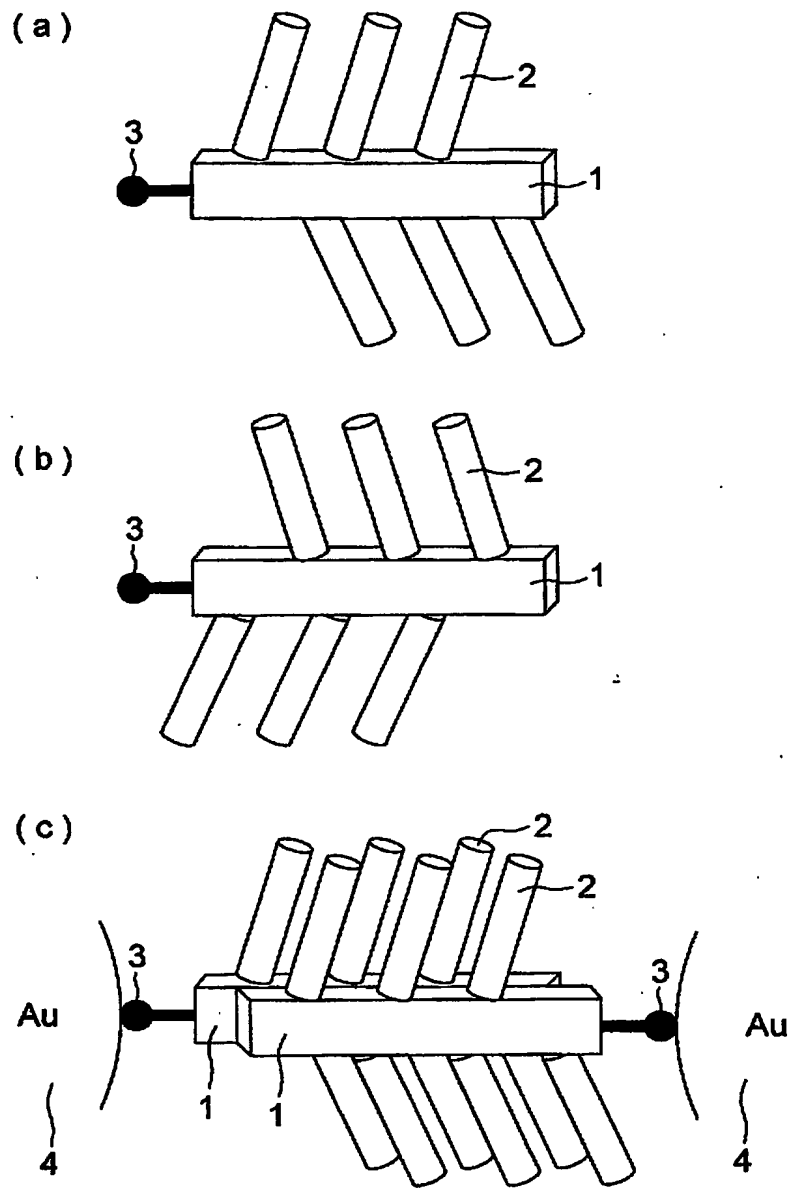
【符号の説明】

- 1 チオフェン核からなる π 共役平面
- 2 アルキル部分
- 3 微粒子に結合する部分
- 4 微粒子部分
- S ソース電極
- D ドレイン電極
- G ゲート電極
- C 半導体チャネル
- I n ゲート絶縁層
- 6 a、6 b、7 a、7 b 電極
- 6 c、7 c 光電変換層
- 6 d、7 d 支持体

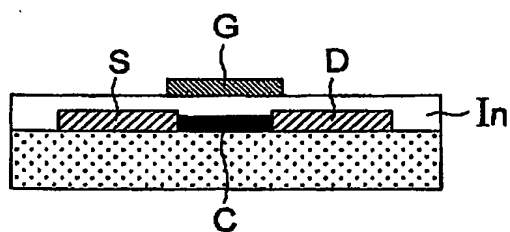
【書類名】

図面

【図1】

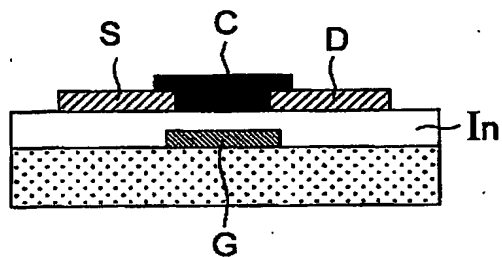


【図2】

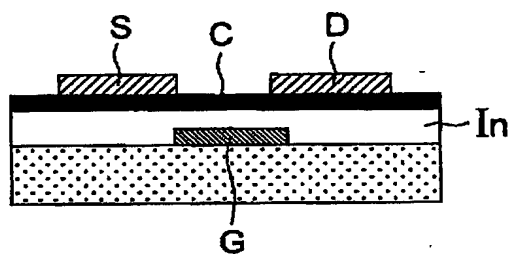


BEST AVAILABLE COPY

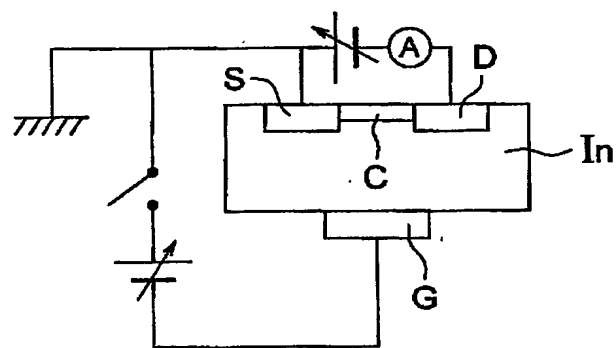
【図 3】



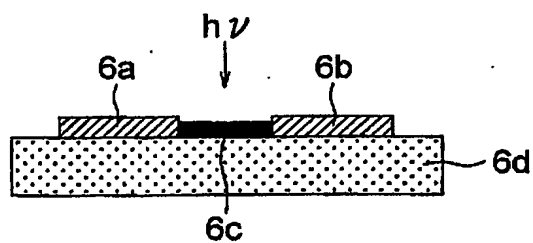
【図 4】



【図 5】

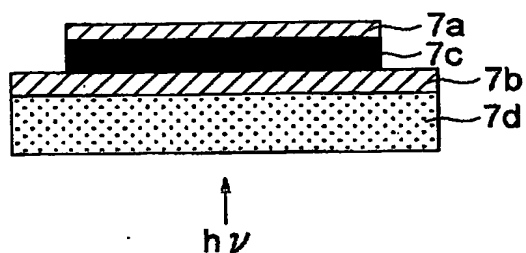


【図 6】



BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非常に簡単な方法により、配向膜などの配向処理が不要でかつ移動度の高い、塗膜化が可能となる有機半導体材料、及びこのような有機半導体材料を利用した、有機薄膜トランジスタ、光センサなどの半導体素子の出現が求められている。

【解決手段】 微粒子と該微粒子に結合した有機半導体化合物を含有することを特徴とする有機半導体組成物。対称性部位に微粒子への結合構造を付与した、それぞれの位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）と微粒子が結合した有機半導体化合物の別個の分散物を作製し、該別個の分散物を混合して得られたことを特徴とする有機半導体組成物。及びこれらを用いた有機薄膜トランジスタ、光センサなどの半導体素子。

【選択図】 図1

特 2002-119142

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-119142
受付番号	50200582495
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 4月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 4月22日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社